

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 94.734

N° 1.511.325

Classification internationale : C 07 c // A 01 n

Procédé d'utilisation de dérivés de l'urée ou de la thiourée pour la destruction de mollusques.

Société dite : CIBA SOCIÉTÉ ANONYME résidant en Suisse.

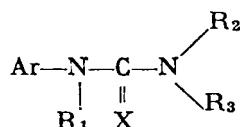
Demandé le 13 février 1967, à 16^h 20^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 18 décembre 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 4 du 26 janvier 1968.)

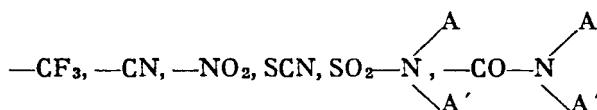
(Demande de brevet déposée en Suisse le 8 mars 1966,
sous le n° 3.294/66, au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne l'utilisation de composés de formule :



pour la destruction de mollusques, en particulier pour la destruction des escargots aquatiques, composés dans lesquels Ar est un radical aryle ou aralkyle, R₁ est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, R₂ est un atome d'hydrogène, un reste aliphatique (en particulier un reste alkyle, alkényle, halogénoalkyle, halogénoalkényle, alkoxyalkyle, cyanalkyle), un reste aromatique ou arylaliphatique, tandis que R₃ est un atome d'hydrogène, un reste oxyalkyle inférieur ou alkyle inférieur et X un atome d'oxygène ou de soufre.

Dans la formule ci-dessus Ar est par définition un radical aryle ou arylalkyle. Le radical aryle peut porter un ou plusieurs substituants qui sont par exemple des halogènes, des restes alkyles, oxyalkyles, thioalkyles, oxyaryles, thioaryles, hydroxy, thiol, oxyacyles, thioacyles, ou bien encore un ou plusieurs des groupes suivants :



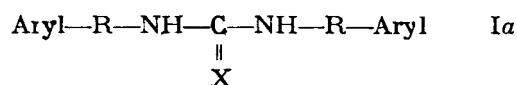
-COOA, -COA, dans lesquels A et éventuellement A' représentent un atome d'hydrogène ou un reste alkyle inférieur.

Parmi les groupes alkyles inférieurs, oxyalkyles, et thioalkyles, on cite dans le cadre de la présente invention les groupes ayant en particulier jusqu'à 4 atomes de carbone au maximum.

Le reste Ar peut être un reste mono- ou poly-cyclique; par exemple il peut être un reste phényle, un reste naphtyle, un reste dicyclopentadiényle, un reste méthano-indanyle etc.

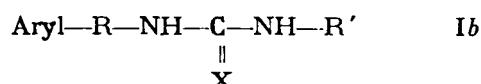
Dans le cas où le reste R₂ est un reste aromatique, il peut être constitué de la même manière que le reste Ar et porter des substituants.

Les produits présentant une efficacité toute particulière sont ceux qui contiennent comme composant actif au moins un groupement d'urée ou de thiourée selon la formule :



dans laquelle Aryl représente un radical mono- ou poly-cyclique pouvant porter comme substituant un halogène (en particulier le chlore), un reste alkyle, -CF₃, -NO₂ ou -SCN, tandis que R est un radical alkylène éventuellement non saturé ayant de 1 à 4 atomes de carbone, l'un des symboles R (ou tous les deux) représentant une liaison directe entre Aryl et NH et X est un atome d'oxygène ou de soufre.

Une autre catégorie de produits précieux comme agents de destruction des escargots est constituée par les produits contenant comme composant actif au moins un groupement d'urée ou de thiourée selon la formule :

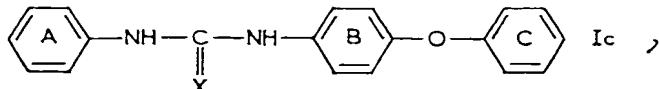


dans laquelle Aryl représente un reste phényle, naphtyle, méthanoindanyle pouvant porter comme substituant un halogène (en particulier le chlore ou le brome), un reste alkyle, oxyalkyle, -NO₂, -CF₃ ou -SCN, tandis que R est un reste alkylène, éventuellement non saturé, ayant 1 à 4 atomes de carbone ou bien représente la liaison directe entre Aryl et NH, R' est un reste aliphatique de 3 à 7 atomes de carbone, en parti-

culier un reste alkyle, alkényle ou halogénoalkényle, et X représente un atome d'oxygène ou de soufre.

Une autre catégorie de produits intéressants

comme agents de destruction des escargots est constituée par les produits contenant comme composant actif un groupement d'urée ou de thiourée selon la formule :



dans laquelle X est un atome d'oxygène ou de soufre, tandis que les noyaux phényliques A, B et C peuvent porter comme substituants liés de la façon la plus diverse, des atomes d'halogène (en particulier des atomes de chlore), des restes trifluorométhyle, nitro-oxyalkyle ou alkyle.

Avec les produits mentionnés ci-dessus, on peut détruire les espèces et sortes d'escargots suivantes : *Helix*, *Arion*, *Limax*, *Deroceras* vivant dans les terres, ainsi que les escargots hôtes transmettant la Bilharzie, par exemple les escargots du genre *Planorbis*, *Bulinus*, *Biomphalaria*, *Australorbis glabratulus* et autres. Ces composés détruisent non seulement les escargots eux-mêmes, mais également leurs œufs.

On peut effectuer de la façon la plus diverse la formulation des produits mentionnés ci-dessus. On les utilise de façon avantageuse sous forme dite de « Wettable powder » ou poudres mouillables. Étant donné que les produits actifs sont en général des substances solides, on peut les broyer finement avec des produits de charge, par exemple la silice, le bolus, la terre de diatomées, le kaolin, etc., ainsi qu'avec des agents dispersants et des agents émulsifiants et les diluer ensuite, à volonté avec de l'eau, pour obtenir des dispersions stables. On peut utiliser les produits actifs ayant un groupe fonctionnel acide sous la forme de sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, de sels ammoniacaux, éventuellement aussi de sels alkyl-ammoniacaux, tandis qu'on utilise les produits ayant un groupe fonctionnel basique sous la forme de sels d'acides organiques ou d'acides minéraux.

Les produits actifs ayant la formule I sont connus en grande partie. On peut les obtenir d'après les méthodes habituelles de préparation de l'urée et de ses dérivées. La meilleure méthode consiste à faire réagir une amine sur un isocyanate dans un solvant ne présentant pas de groupes hydroxyles, ceci éventuellement en présence de bases tertiaires telles que la triéthylamine, la triméthylamine, la triéthylénediamine, etc.

Dans les exemples non limitatifs ci-après, les parties et pour cent s'entendent, sauf mention contraire, en poids et les températures sont indiquées en degrés centigrades.

Exemple 1. — *N - 4 - chlorobenzyl - N' - 4 - chloro - 3 - trifluoro - méthyl - phényl - urée.*

On ajoute goutte à goutte et en agitant à une solution de 21,3 g de 4-chloro-benzyl-amine dans 100 ml de dioxane, une solution de 32,2 g de 4-chloro - 3 - trifluoro - méthyl - phényl - isocyanate

dans 50 ml de dioxane. Après 30 mn, on ajoute 500 ml d'eau et on obtient un précipité d'un produit qui peut être recristallisé dans l'alcool éthylique. Rendement 43 g. Point de fusion 153-160, 5 °C (effectué avec chauffage rapide de la prise d'essai).

Exemple 2. — *N - 3,4 - dichloro - benzyl - N' - 3,4-dichloro-phényl-thiourée.*

On fait réagir 21,3 g de chlorhydrate de 3,4 dichloro-phényl-amine dans 150 ml d'acetonitrile avec 15 ml de triéthylamine. On ajoute goutte à goutte et en agitant à la suspension formée 20,4 g de 3,4-dichloro-phényl-isothiocyanate dans 20 ml d'acetonitrile. La température s'élève à environ 35° et le contenu du ballon s'éclaircit. Après 2 heures environ, on verse en agitant la solution réactionnelle dans environ 500 ml d'eau. On isole le précipité qui s'est formé et on le recristallise dans l'alcool (éthylique). Rendement 33 g. Point de fusion 133,5-134°.

Exemple 3.

a. On prépare un mélange contenant les constituants suivants :

	%
Bolus alba.....	25
SiO ₂ « His'l »	20
Produit actif.....	50
Agent émulsifiant « INVADIN JFC »	3,5
Agent dispersant « ULTRAVON C »	1,5

Le tout est broyé finement dans un broyeur à billes. On obtient ainsi une poudre « W.P. » se dispersant très facilement dans l'eau.

Exemple 4. — On dissout 50 g de produit actif dans 25 g d'un agent émulsifiant dans 100 g de xylène et on ajuste à un poids de 200 g avec du xylène. On obtient ainsi un concentrat émulsifié à 25 % de produit actif « EC » qui peut être dilué à volonté avec de l'eau.

Exemple 5. — On effectue l'essai des préparations soit sous la forme WP ou EC, soit sous la forme de solution dans du DMF ou DMSO diméthylformamide ou diméthylsulfoxyde). On dilue les solutions avec de l'acétone jusqu'à la concentration de 1 000 ppm. A partir de cette solution de base, on préleve les quantités voulues que l'on ajoute directement à 200 ml d'eau. On détermine alors la dose léthale 100 (DL 100) avec l'échelle de dilution suivante :

ppm 6 — 3 — 1,5 — 0,75 — 0,38 — 0,19 — 0,1.

Toutes les préparations effectuées avec du DMF ou DMSO ont été formulées selon le schéma suivant :

On dissout 0,5 g de produit pur + 0,5 ml d'agent émulsifiant « Tween 80 » dans 5 ml de DMF. La plupart des produits se dissolvent rapidement. On complète ensuite à la solution à 10 ml avec de l'acétone. Lorsque 5 ml de DMF ne suffisent pas pour obtenir la dissolution, on complète jusqu'à 10 ml avec du DMF. Si le DMF ne convient pas comme solvant, on complète à 10 ml avec du DMSO, et exceptionnellement jusqu'à 20 ml.

On a maintenu 8 escargots *Australorbis glabratu*s ayant un diamètre de coquille de 1, à 1,5 cm, pendant 24 heures dans 450 ml d'une dispersion aqueuse à 20-22 °C contenant 6 ppm de produit actif. Après ce traitement, on place les escargots dans de l'eau fraîche et après 48 heures, on effectue le contrôle. Si l'on constate une mortalité de 100 %, on continue à diluer les solutions comme indiqué ci-dessus.

On a trouvé les résultats suivants :

Composé	Point de fusion °C	Formulation	Dose léthale 100
	143-145	DMF	0,2
	174	DMF	0,2
	159-160	DMF	0,4
	134	DMF	0,4
	158-159	DMF	0,4
	127	DMF	0,75
	180-182	DMF	0,75
	142-143	DMF	2

Composé	Point de fusion °C	Formulation	Dose létale 100
	98-99	DMF	2
	209	DMF	3
	200-201	DMF	3
	122	DMF	3
	71,5	EC 10	3
	66	EC 10	3
	121-123	WP 50	6
	162-163	DMF	0,4
	168-169	DMF	0,2
	172-173	DMF	0,2

Composé	Point de fusion °C	Formulation	Dose létale 100
		DMF	3
	235	DMF	0,4
	203	DMF	3
	100-103	DMF	0,75
	103-104	WP 50	3
	102-103	DMF	3
	62	DMF	3
	125-127	DMF	1,5
	180-181	DMF	3
	122-124	DMF	3
	214-216	DMF	0,75

Composé	Point de fusion °C	Formulation	Dose létale 100
	165-167	DMF	0,19
	174-175	DMF	0,75
	177-178	DMSO	0,2
	253-256	DMF	0,38
	157-158	DMF	0,38
	165-166,5	DMF	0,38
	211-212	DMF	0,38
	219-219,5	DMF	0,75
	157,5	DMF	0,75
	300-305	DMF	0,75

Composé	Point de fusion °C	Formulation	Dose létale 100
	232	DMF	1,5
	187	DMF	1,5
	204-205	DMF	3
	175-177,5	DMF	3
	191-192	DMSO	3
	137-138	DMF	1,5
	161,5-162	DMF	3
	124,5-126	DMF	3
	157-158	DMF	3
	133-134	DMF	3

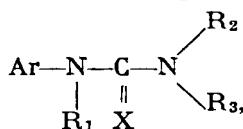
Composé	Point de fusion °C	Formulation	Dose létale 100
<chem>O=C(Nc1ccc(Cl)cc1)Nc2ccc(Oc3ccc(Cl)cc3)cc2</chem>	172,5-173,5	DMF	3
<chem>N#Cc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)N(C(F)(F)F)C(F)(F)F</chem>	227	DMF	1,5
<chem>N#Cc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)Oc3ccccc3</chem>	186-187	DMF	3
<chem>N#Cc1ccc(cc1)N(C(F)(F)F)C(F)(F)S(=O)=Oc2ccc(Cl)cc2</chem>	138-139	DMF	1,5
<chem>N#Cc1ccc(cc1)N(C(F)(F)F)C(F)(F)S(=O)=Oc2ccc(Cl)cc2C(F)(F)F</chem>	138,5-139	DMF	0,75
<chem>N#Cc1ccc(cc1)N(C(F)(F)F)C(F)(F)S(=O)=Oc2ccc(cc2)C(F)(F)F</chem>	184,5-186	DMF	0,75
<chem>N#Cc1ccc(cc1)N(C(F)(F)F)C(F)(F)S(=O)=Oc2ccc(Cl)cc2</chem>	144-145	DMF	0,75
<chem>N#Cc1ccc(cc1)N(C(F)(F)F)C(F)(F)S(=O)=Oc2ccc(Cl)cc2</chem>	150-151	DMF	0,75
<chem>N#Cc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)C#N</chem>	252-253	DMF	3
<chem>N#Cc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)SCH3</chem>	158-159,5	DMF	1,5

Composé	Point de fusion °C	Formulation	Dose létale 100
	125-127	DMF	3
	86-89	DMF	3

RÉSUMÉ

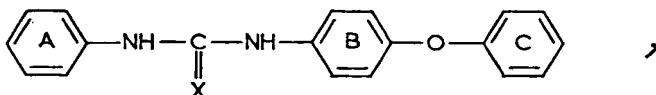
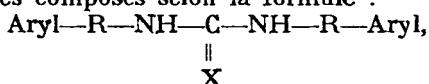
La présente invention a pour objet :

A. Un procédé d'utilisation comme pesticides contre les mollusques, en particulier pour la destruction des escargots, des composés de formule:



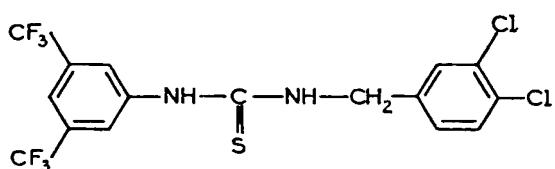
dans laquelle Ar est un radical aryle ou arylalkyle, R₁ est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle inférieur, R₂ est un atome d'hydrogène, un reste aliphatique (en particulier alkyle, alkényle, halogénoalkyle, halogénoalkényle, alkoxyalkyle, cyanalkyle), ou un reste aromatique ou araliphatique, tandis que R₃ est un atome d'hydrogène, un reste oxyalkyle inférieur ou alkyle inférieur et X représente un atome d'oxygène ou de soufre. Dans le même but on peut également employer :

1° des composés selon la formule :



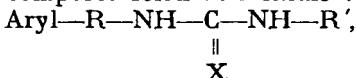
dans laquelle X représente un atome d'oxygène ou de soufre, tandis que les noyaux phényliques A, B et C peuvent porter comme substituants des atomes d'halogènes (en particulier des atomes de chlore) ou encore des restes trifluorométhyle, nitro-oxyalkyle ou alkyle:

4° Le composé selon la formule :



dans laquelle Aryl représente un radical aryle mono- ou polycyclique pouvant porter comme substituants un atome d'halogène (en particulier le chlore), un reste alkyle, —FR₃, —NO₂, —SCN, R étant un radical alkylène éventuellement non saturé ayant 1 à 4 atomes de carbone, l'un des symboles R (ou tous les deux) représentant la liaison directe entre le groupe Aryl et —NH— et X est un atome d'oxygène ou de soufre;

2° Des composés selon la formule :

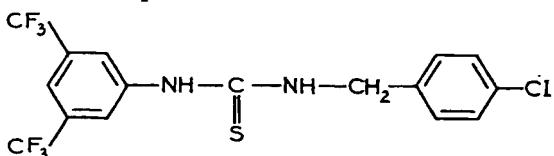


12

dans laquelle Aryl représente un reste phényle pouvant porter comme substituants un atome d'halogène (en particulier un atome de chlore ou de brome), un reste alkyle, oxyalkyle, $-\text{NO}_2$, $-\text{CF}_3$ ou $-\text{SCN}$, tandis que R est un reste alkylène éventuellement non saturé ayant 1 à 4 atomes de carbone ou bien représente la liaison directe entre le groupe Aryl et $-\text{NH}-$, R' est un reste aliphatique de 3 à 7 atomes de carbone, en particulier un reste alkyle, alkényle ou halogénoalkyle, et X représente un atome d'oxygène ou de soufre;

3° Des composés selon la formule :

5° Le composé selon la formule :



B. Les produits industriels nouveaux contenant comme produit actif un des composés visés sous A.

Société dite :
CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

Par procuration :
Alain CASALONGA

